Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1936. Volume II (XI). № 2 (88)

MATHEMATIK

ZUR THEORIE DER TOPOLOGISCHEN RÄUME

Von P. S. ALEXANDROFF, korrespondierendem Mitglied der Akademie

Der Begriff «topologischer Raum» wird in dieser Note sehr allgemein gefasst: wir verstehen hier unter einem topologischen Raum einen beliebigen T_0-Raum (1), beschränken uns also nicht auf die Hausdorffschen Räume.

Unter dem Gewicht eines topologischen Raumes R wird die kleinste Kardinalzahl τ verstanden, von der Eigenschaft, dass es in R eine Basis (ein den Raum R definierendes Umgebungssystem) von der Mächtigkeit τ gibt.

§ 1

Für jede Kardinalzahl τ wird das Diskontinuum D_τ als das topologische Produkt (im Sinne von Descartes-Tychonoff (2)) von Räumen, von denen jeder aus zwei isolierten Punkten besteht, definiert. Das heisst: die Punkte von D_τ sind Systeme $\xi = (x_\alpha)$, wobei α eine Menge der Mächtigkeit τ von Werten durchläuft, und jedes x_α entweder 0 oder 1 ist. Als Umgebung $U_{\alpha_1 \ldots \alpha_s}(\xi_0)$ von $\xi_0 = (x_\alpha^0)$ wird die Menge aller Punkte $\xi = (x_\alpha)$ mit $x_\alpha = x_\alpha^0$ für $\alpha = \alpha_i$, $i = 1, \ldots, s$, definiert.

Der Raum D_τ ist, wie leicht ersichtlich, ein bikompakter Hausdorffscher Raum vom Gewicht τ. Da die $U_{\alpha_1 \ldots \alpha_s}$ gleichzeitig offen und abgeschlossen sind, ist D_τ nulldimensional.

Satz I. *Jeder topologische Raum vom Gewicht τ ist eineindeutiges und (in einer Richtung) stetiges Bild einer Teilmenge von D_τ.*

Beweis. Wir betrachten eine Basis der Mächtigkeit τ des Raumes R. Es seien V_α die Elemente dieser Basis.

Hilfssatz. *Für jedes α sei eine Punktmenge $E_\alpha \subset R$ definiert, wobei entweder $E_\alpha = V_\alpha$ oder $E_\alpha = R - V_\alpha$ ist. Der Durchschnitt aller E_α enthält höchstens einen Punkt.*

Es seien in der Tat p und q zwei verschiedene Punkte von R. Da in R das Kolmogoroffsche Trennungsaxiom erfüllt ist (1), besitzt mindestens einer unter den Punkten p und q eine den anderen Punkt nicht enthaltende Umgebung. Es sei etwa $p \subset V_\alpha$, $q \subset R - V_\alpha$. Unter diesen Umständen können die beiden Punkte p und q unmöglich in E_α enthalten sein.

Zusatz zum Lemma. Wenn R ein Hausdorffscher Raum ist, so kann man die Umgebung V_α so wählen, dass $p \subset V_\alpha$, $q \subset R - \overline{V_\alpha}$ ist. Hieraus folgt, dass im Falle eines Hausdorffschen Raumes R auch der Durchschnitt aller $\overline{E_\alpha}$ höchstens einen Punkt enthält. Diesen Zusatz werden wir im § 3 anwenden.

Es sei jetzt $\xi = (x_\alpha)$ ein beliebiger Punkt von D_τ. Wir setzen $E_\alpha(\xi) = V_\alpha$, falls $x_\alpha = 0$, und $E_\alpha(\xi) = R - V_\alpha$, falls $x_\alpha = 1$ ist. Es sei X die Menge aller Punkte $\xi \subset D_\tau$, für welche $\Pi E_\alpha(\xi) \neq 0$ ist. Für jeden Punkt $\xi \subset X$ sei $\varphi(\xi) = \Pi E_\alpha(\xi)$. Hierdurch ist eine eindeutige Abbildung φ von X in R definiert.

Bei der Abbildung φ tritt jeder Punkt von R als Bild eines einzigen Punktes von X auf. Ist $p \subset R$ gegeben, so setzen wir in der Tat $x_\alpha = 0$ oder $x_\alpha = 1$ jenachdem $p \subset V_\alpha$ oder $p \subset R - V_\alpha$ ist. Offenbar ist $p = \varphi(\xi)$ mit $\xi = (x_\alpha)$. Sind die Punkte $\xi = (x_\alpha)$ und $\xi' = (x'_\alpha)$ verschieden, so gibt es mindestens ein α mit $x_\alpha \neq x'_\alpha$; ist zum Beispiel $x_\alpha = 0$, $x'_\alpha = 1$, so ist $E_\alpha(\xi) = V_\alpha$, $E_\alpha(\xi') = R - V_\alpha$, also gewiss $\varphi(\xi) \neq \varphi(\xi')$.

Die Abbildung φ ist stetig. Es sei $\xi_0 = (x^0_\alpha)$ irgendein Punkt von X mit dem Bildpunkt $\varphi(\xi_0) = p_0$. Es sei V_α eine beliebige Umgebung von p_0. Für alle Punkte $\xi = (x_\alpha)$ von $U_\alpha(\xi_0)$ ist $x_\alpha = x^0_\alpha = 0$, also $E_\alpha(\xi) = V_\alpha$, $\varphi(\xi) \subset V_\alpha$, w. z. b. w.

§ 2.

Satz II. *Jeder bikompakte Hausdorffsche Raum R ist eindeutiges stetiges Bild eines nulldimensionalen bikompakten Hausdorffschen Raumes von demselben Gewicht wie R.*

Beweis*. Es genügt zu zeigen, dass unter den Voraussetzungen des Satzes II die *eineindeutige* stetige Abbildung φ von $X \subset D_\tau$ auf R, deren Konstruktion im § 1 angegeben wurde, sich (selbstverständlich unter Verzicht auf die *Ein*eindeutigkeit) auf $\overline{X} \subset D_\tau$ stetig erweitern lässt.

Es sei $\xi = (x_\alpha)$ ein Punkt von $\overline{X}$. Wir definieren $E_\alpha(\xi)$ wie im § 1 und beweisen, das $\Pi \overline{E_\alpha(\xi)} \neq 0$ ist. Wegen der Bikompaktheit von R genügt es zu beweisen, dass bei jeder Wahl der endlich-vielen $\alpha_1, \ldots, \alpha_s$ die Durchschnittsmenge $E_{\alpha_1}(\xi) \ldots E_{\alpha_s}(\xi)$ von Null verschieden ist. Es sei $\xi' = (x'_\alpha)$ ein zu $U_{\alpha_1 \ldots \alpha_s}(\xi)$ gehörender Punkt von X. Da $x'_\alpha = x_\alpha$ für $\alpha = \alpha_1, \ldots, \alpha_s$ ist, so ist

$$E_{\alpha_1}(\xi') = E_{\alpha_1}(\xi), \ldots, E_{\alpha_s}(\xi') = E_{\alpha_s}(\xi),$$
$$\varphi(\xi') \subset E_{\alpha_1}(\xi) \ldots E_{\alpha_s}(\xi).$$

Jetzt setzen wir für jeden Punkt $\xi \subset \overline{X}$

$$\psi(\xi) = \Pi \overline{E_\alpha(\xi)}.$$

Für $\xi \subset X$ gilt offenbar $\psi(\xi) = \varphi(\xi)$. Nach dem Zusatz zum Hilfssatz von § 1, enthält $\psi(\xi)$ höchstens einen Punkt, und nach dem soeben Bewiesenen auch mindestens einen. Somit ist φ eine eindeutige Abbildung von $\overline{X}$ auf R. Bleibt übrig zu zeigen, dass diese Abbildung stetig ist. Es seien: $\xi_0 = (x^0_\alpha)$ ein beliebiger Punkt von $\overline{X}$, $p \subset R$ der Bildpunkt $\psi(\xi_0)$ von ξ_0. Da R — als bikompakter Hausdorffscher Raum — regulär[3]) ist, genügt der Nachweis, dass für jedes $V_\alpha \supset p$ die Inklusion

$$\psi[U_\alpha(\xi_0)] \subset \overline{V}_\alpha$$

---

* Dieser Satz ist eine Verallgemeinerung eines von mir 1925 für den Spezialfall der kompakten metrischen Räume bewiesenen Satzes (Math. Ann. 96 (1926), S. 555). Den Satz II findet man bei M. H. Stone (Proceed. Nat. Acad. U. S. A., 20 (1934), S. 197, wo er als Resultat einer Anwendung der Theorie der Booleschen Algebren auf die allgemeine Topologie ausgesprochen wird. Übrigens war der Satz II auch A. Kolmogoroff bekannt.

gilt. Nun ist aber $V_\alpha \supset p = \psi(\xi_0) = \Pi \overline{E_\alpha(\xi_0)}$, woraus folgt $x^0 = 0$. Also ist für $\xi \subset U_\alpha(\xi_0)$, $\xi = (x_\alpha)$ notwendig $x_\alpha = x_\alpha^0 = 0$, somit $E_\alpha(\xi) = E_\alpha(\xi_0) = V_\alpha$ und $\psi(\xi) \subset E_\alpha(\xi_0) = \overline{V}_\alpha$, w. z. b. w.

§ 3.

$U_{\alpha_1 \ldots \alpha_s}(\xi)$, $\xi = (x_\alpha)$, soll Umgebung *erster* bzw. *zweiter* Art heissen, wenn $x_{\alpha_i} = 0$ bzw. $x_{\alpha_i} = 1$ für alle $i = 1, \ldots, s$ ist. Auch den ganzen Raum D_τ (bzw. X als Relativraum betrachtet) zählen wir zu den Umgebungen erster Art eines jeden seiner Punkte. Eine Umgebung von ξ, die weder erster, noch zweiter Art ist, ist offenbar der Durchschnitt einer Umgebung erster und einer Umgebung zweiter Art. Aus der Beweisführung im § 1 folgt, dass bei der Abbildung φ die Umgebungen erster Art (in X) in offene, die Umgebungen zweiter Art in abgeschlossene Mengen von R übergehen. Dabei kann jede offene bzw. jede abgeschlossene Menge von R als Summe bzw. als Durchschnitt der Bilder von gewissen Umgebungen erster bzw. zweiter Art erhalten werden. Der Raum R wird (bis auf Homöomorphie) aus dem Raum $X \subset D_\tau^*$ dadurch erhalten, dass unter den Umgebungen in X nur diejenigen erster Art als Umgebungen in R erklärt werden. Da andererseits die Umgebungen erster Art den ersten drei Axiomen von Hausdorff und dem Trennungsaxiom von Kolmogoroff (1) genügen, ist folgendes bewiesen:

Satz III. *Alle und nur die T_0-Räume R von einem Gewicht $\leqslant \tau$ werden bis auf Homöomorphie aus Punktmengen X des Diskontinuums D_τ dadurch erhalten, dass man die Punkte von X als Punkte von R und die Umgebungen erster Art in X als Umgebungen in R erklärt* *.

Wir werden jetzt den Satz III etwas umformen. Wir bezeichnen mit F_τ den Raum, welcher nach der im Satz III enthaltenen Vorschrift aus $X = D_\tau$ entsteht (d. h. die Punkte von F_τ sind die Punkte von D_τ und die Umgebungen in F_τ sind die Umgebungen erster Art in D_τ). Aus dem Obigen folgt, dass F_τ ein bikompakter T_0-Raum vom Gewicht $\leqslant \tau$ ist, welcher ein topologisches Bild von R enthält. Also:

Satz III'. *Die T_0-Räume von einem Gewicht $\leqslant \tau$ sind bis auf Homöomorphie mit den Punktmengen des Raumes F_τ identisch.*

§ 4.

Es liegt nahe, in den Räumen vom Gewicht τ diejenigen Punktmengen als F_σ- bzw. als G_δ- Mengen zu erklären, die Summen von höchstens τ abgeschlossenen, bzw. Durchschnitt von höchstens τ offenen Mengen sind. Für $\tau = \aleph_0$ erhält man die F_σ- bzw. die G_δ- Mengen im klassischen Sinne.

Es sei R ein topologischer Raum, in dem jede offene Menge eine F_i-Menge ist (dieser Bedingung genügen z. B. alle regulären Räume). Aus § 3 folgt, dass die Abbildung φ (aus § 1) von $X \subset D_\tau$ auf R jedes $U_{\alpha_1 \ldots \alpha_s}(\xi)$ in den Durchschnitt einer offenen und einer abgeschlossenen Menge überführt, also in eine Menge die gleichzeitig eine F_σ- und eine G_δ-Menge ist. Da jede offene bzw. jede abgeschlossene Menge in R Summe bzw. Durchschnitt von höchstens τ Mengen $\varphi(U_{\alpha_1 \ldots \alpha_s})$ ist, gilt:

---

* Andererseits existieren, wie man leicht zeigt selbst für $\tau = 1$ eineindeutige stetige Abbildungen von D_τ auf allgemeintopologische Räume, die keine T_0-Raume sind.

Satz IV. *Falls R regulär ist* (allgemeiner, falls in R jede offene Menge ein F_σ ist), *so führt die in § 1 erklärte Abbildung φ von $X \subset D_\tau$ auf R jede offene Teilmenge von X in eine F_σ-, jede abgeschlossene Teilmenge von X in eine G_δ-Menge des Raumes R über.*

Für metrische Räume und $\tau = \aleph_0$ erhält man als Spezialfall des Satzes IV ein vor Kurzem von Kuratowski und von Hausdorff(4) bewiesenes Theorem.

Mathematisches Institut
der Universität Moskau

Eingegangen
d. 17. III. 1936

ZITIERTE LITERATUR

[1] Alexandroff-Hopf, Topologie I, 58, Berlin (1935). [2] Tychonoff, Mathematische Annalen, **102**, 544 (1929). [3] Alexandroff-Hopf, a. a. O., 67 und 89. [4] Kuratowski, Topologie I, 226; Hausdorff, Fund. Math. **23**, 288 (1934).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1936. Volume II (XI), № 2 (88)

MATHEMATICS

SOME REMARKS TO THE THEORY OF K-NORMED SPACES

By B. Z. VULICH

(Communicated by S. N. Bernstein, Member of the Academy, 17. III. 1936)

In one of my notes* I have introduced the class of K-normed spaces defined with the aid of Axioms I—VI (the system **A** of axioms). At the ulterior study of K-normed spaces I have rather changed the system of axioms, viz. I have assumed the system **B** distinguishing from the system **A** by two following axioms:

I_1. If $x_i = x_j$, then

$$\| (x_1, \ldots, x_i, \ldots, x, \ldots, x_\nu) \| =$$
$$= \| (x_1, \ldots, x_i, \ldots, x_{j-1}, x_{j+1}, \ldots\ldots, x_\nu) \| =$$
$$= \| (x_1, \ldots, x_{i-1}, x_{i+1}, \ldots, x_j, \ldots, x_\nu) \| .$$

VI_1. $\| (\alpha x_1, \ldots, \alpha x_\nu) \| = | \alpha | \cdot \| (x_1, \ldots, x_\nu) \| .$

Axioms II—V have been remained without changing.

It is easy to see that I_1, is equivalent to I, and that VI_1 results from VI.

At present, when a great deal of interesting results concerning K-normed spaces is obtained, and thus their investigation is already justified, it is opportune to make some remarks concerning the axioms of K-normed spaces. These remarks compose the contents of this note.

1°. It can be proved with the aid of several examples that the axioms of the system **B** are independent. Each of following examples is constructed in such a way that the norm in it defined satisfies all the axioms **B** except that which has a number coincidental with the number of the example.

1) X is the set of all continuous functions $x(t)$ $[0 \leqslant t \leqslant 1]$, where

$$\| (x_1, \ldots, x_\nu) \| = \max_t \sum_{i=1}^{\nu} | x_i (t) | .$$

---

* «Sur les espaces métriques d'un certain type». C. R. Acad. Sci. URSS (1935), v. 4. I suppose known the contents of this note and the notations used there. The detailed study of K-normed spaces composes the contents of my paper «On a generalized notion of convergence in a Banach space», which will appear at the earliest time in Annals of Mathematics.

2) X is the set of all Lebesgue integrable functions $x(t)$ $[0 \leqslant t \leqslant 1]$. We assume that two functions are the same element of X, if they are equivalent, and we put:

$$\| (x_1, \ldots, x_\nu) \| = \int_0^1 \max \left(|x_1(t)|, \ldots, |x_\nu(t)| \right) dt.$$

3) X is the infinite axis of real numbers, where

$$\| (x_1, \ldots, x_\nu) \| = \max_i |x_i| + \max_{i,k} |x_i - x_k| .$$

4) X is the set of all analytic functions $x(t)$ defined in a closed circle $|t| \leqslant 1$, where

$$\| (x_1, \ldots, x_\nu) \| = \max_t \left| \sum x_i(t) \right| ,$$

and the summation is taken for distinct x_i only.

5) X is Euclidean plane of points p with coordinates x and y, where

$$\| p \| = \begin{cases} \sqrt{x^2 + y^2} & \text{for } p \text{ lying on one of coordinate axes,} \\ 2\sqrt{x^2 + y^2} & \text{for other } p, \end{cases}$$

and

$$\| (p_1, \ldots, p_\nu) \| = \max \| p_i \| .$$

6) X is set of all bounded sequences of real numbers $x = \{ \xi^{(n)} \}$, where, for $x_i = \{ \xi_i^{(n)} \}$, we put:

$$\| (x_1, \ldots, x_\nu) \| = \sup_n \frac{\max_i |\xi_i^{(n)}|}{1 + \max_i |\xi_i^{(n)}|} .$$

It can be verified without difficulty that in each of these cases all axioms **B** are satisfied except one of them *.

2°. The axioms of the system **A** are not independent, viz. axiom III results from the others.

In fact, consider $K_1 = (x_1, \ldots, x_\nu)$ and $K_2 = (x_1', \ldots, x_\mu')$. Put $x_{\nu+1} = \ldots = x_{\nu+\mu} = x_{\mu+1}' = \ldots = x_{\mu+\nu}' = 0$. Then

$K_1^* = (x_1, \ldots, x_\nu, x_{\nu+1}, \ldots, x_{\nu+\mu}) = (1 \cdot x_1, \ldots, 1 \cdot x_\nu, 0 \cdot x_\nu, \ldots, 0 \cdot x_\nu)$, and, on account of VI and I, we have $\| K_1^* \| \leqslant \| K_1 \|$. We have at the same time, on account of IV, the inequality of the inverse sense, consequently, $\| K_1^* \| = \| K_1 \|$.

By analogy, for $K_2^* = (x_1', \ldots, x_\mu', x_{\mu+1}', \ldots, x_{\mu+\nu}')$ we have $\| K_2^* \| = \| K_2 \|$.

From the equality

$$(x_1, \ldots, x_\nu, x_1', \ldots, x_\mu') = (x_1 + 0, \ldots, x_\nu + 0, 0 + x_1', \ldots, 0 + x_\mu'),$$

and from axiom V it follows that

$$\| (K_1, K_2) \| \leqslant \| K_1^* \| + \| K_2^* \| = \| K_1 \| + \| K_2 \| ,$$

q. e. d.

3°. Denote by $\mathfrak{A}$ (respectively $\mathfrak{B}$) the class of all the spaces X which can be made K-normed in such a way that the convergence in X defined should coincide with the K-convergence and that the norm should satisfy the system **A** (respectively **B**). Since VI_1 results from VI, and generally the converse is not true, it may be supposed that the class $\mathfrak{B}$ is greater than $\mathfrak{A}$. As a matter of fact, this is not true, viz.,

* The addition and the multiplication by real numbers is defined in each of these examples in a usual way.

if X is a K-normed space satisfying **B**, we can change in it the definition of norm, without changing the K-convergence and the B-convergence, in such a way, that the new defined norm satisfies **A**.

In order to prove this fact, we shall show that if X satisfies **B** the following relation is true:

$$\| (\alpha_1 x_1, \ldots, \alpha_\nu x_\nu) \| \leqslant 2 \max |\alpha_i| \cdot \| (x_1, \ldots, x_\nu) \| . \tag{1}$$

First, let $0 \leqslant \alpha_1 \leqslant \alpha_2 \leqslant \ldots \leqslant \alpha_\nu$. Then

$$\alpha_i x_i = \sum_{j=1}^{\nu} \beta_i^{(j)} x_i \qquad (i = 1, 2, \ldots, \nu),$$

where

$$\beta_i^{(j)} = \begin{cases} \alpha_1 & \text{for } j = 1, \\ \alpha_j - \alpha_{j-1} & \text{for } 1 < j \leqslant i, \\ 0 & \text{for } j > i, \end{cases}$$

and, on account of III—VI, we have:

$$\| (\alpha_1 x_1, \ldots, \alpha_\nu x_\nu) \| \leqslant \Big[\alpha_1 + \sum_{j=2}^{\nu} (\alpha_j - \alpha_{j-1}) \Big] \cdot \| (x_1, \ldots, x_\nu) \| =$$

$$= \max |\alpha_i| \cdot \| (x_1, \ldots, x_\nu) \| .$$

If α_i are arbitrary, we denote by β_i those of α_i which are positive, and by γ_i those which are negative. Then

$$\| \alpha_1 x_1, \ldots, \alpha_\nu x_\nu) \| \leqslant \| \beta_1 x_{i_1}, \ldots, \beta_\mu x_{i_\mu}) \| + \| (\gamma_{\mu+1} x_{i_{\mu+1}}, \ldots, \gamma_\nu x_{i_\nu}) \| \leqslant$$

$$\leqslant \max |\beta_i| \cdot \| (x_i, \ldots, x_{i_\mu}) \| + \max |\gamma_i| \cdot \| (x_{i_{\mu+1}}, \ldots, x_{i_\nu}) \| \leqslant$$

$$\leqslant 2 \cdot \max |\alpha_i| \cdot \| (x_1, \ldots, x_\nu) \| .$$

Thus (1) is proved.

Now, if in X is defined the norm $\| K \|$ satisfying the axioms **B**, we put:

$$\| (x_1, \ldots, x_\nu) \|^* = \| (x_1, -x_1, \ldots, x_\nu, -x_\nu) \| .$$

It is easy to see that $\| K \|^*$ satisfies **A** and that $\| K \| \leqslant \| K \|^* \leqslant 2 \| K \|$, whence it follows immediately that $x_n \xrightarrow{K} x$ implies $x_n \xrightarrow{K^*} x$ and *vice versa*, and the same for the B-convergence (here $\xrightarrow{K^*}$ signifies the K-convergence in the sense of definition of $\| K \|^*$).

4°. We shall say that a concrete convergence (γ) defined in the space X is admissible (K) [respectively (B)], if the space X can be made K-normed [respectively normed in the sense of Banach [1]] in such a way that the convergence (γ) should coincide with the K-convergence (respectively B-convergence).

It is easy to see that every admissible (B) convergence is at the same time admissible (K). In fact, if X is normed in the sense of Banach, we can put:

$$\| (x_1, \ldots, x_\nu) \| = \max \| x_i \| .$$

Then X turns into a K-normed space, and the K-convergence in it coincides with the B-convergence.

But *if a certain convergence* (γ) *defined in* X *is admissible* (K), *and when we make from* X *a* K*-normed space the* K*-convergence in it is distinguishing from the* B*-convergence* (*and this fact take place in a great deal of cases*), *then the convergence* (γ) *is not admissible* (B).

In fact, suppose on the contrary, this is not true. Then there exists another definition of norm of element $\|x\|^*$ such that

$$x_n \xrightarrow{\gamma} x \text{ is equivalent to } \|x_n - x\|^* \longrightarrow 0.$$

We have already supposed that $x_n \xrightarrow{\gamma} x$ is equivalent to $x_n \xrightarrow{K} x$, and that there exists a sequence $\{x_n\}$ such that $x_n \xrightarrow{B} x$ and $x_n \overset{K\not}{\not\longrightarrow} x$, *i. e.* $x_n \overset{\gamma\not}{\not\longrightarrow} x$. Then $\|x_n - x\|^* \overset{\not}{\not\longrightarrow} 0$, consequently $\|x_{n_i} - x\|^* > \varepsilon$. But $x_{n_i} \xrightarrow{B} x$, whence $x_{n_{i_k}} \xrightarrow{K} x$, *i. e.* $x_{n_{i_k}} \xrightarrow{\gamma} x$, thus $\|x_{n_{i_k}} - x\|^* \longrightarrow 0$. And this is contrary to the previous inequality.

Thus the class of convergences admissible (K) is really greater than the class of convergences admissible (B), and the consideration of K-normed spaces makes possible the study of a greater class of convergences in Banach spaces.

University of Leningrad,
Institute of Mathematics and Mechanics

Received
17. III. 1936

REFERENCES

[1] S. Banach, Théorie des opérations linéaires, Warszawa (1932); especially p. 53.

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1936. Volume II (XI), № 2 (88)

CHIMIE PHYSIQUE

POLARITÉ LATENTE ET POLARITÉ EXPLICITE DES MOLÉCULES

Par V. RASUMOVSKIJ

(Présenté par N. N. Semenov, de l'Académie, le 13 III 1936)

La conception de la liaison chimique comme se réalisant dans toutes les molécules par un mouvement continu des électrons de valence supprime toute démarcation entre composés polaires et nonpolaires.

Si dans les molécules nonpolaires du type de F_2; Cl_2; N_2H_4; C_2H_6; N_2; O_2; C_2H_4; C_2H_2...; le mouvement des électrons de valence est tel que la durée de leur séjour dans la sphère d'attraction d'un atome quelconque du système est égale à la durée de leur séjour dans la sphère d'attraction d'un autre atome voisin,—en revanche, dans les molécules polaires du type de HF; HBr; CsF; HCl; NaCl; $CdCl_2$; CH_3Cl; C_3H_4; *i*-C_4H_8; TCl;... le mouvement des électrons de valence s'effectue de telle sorte que les durées de leur séjour dans les sphères d'attraction de deux atomes voisins quelconques sont franchement inégales.

Ainsi donc, dans les molécules non polaires c'est la distribution des électrons de valence qui, à chaque instant donné, détermine la structure polaire du système.

Toutefois, tout moment d'état du système, pour lequel l'un des atomes de la molécule est porteur d'une charge positive ou cation, tandis qu'un autre atome correspondant est à charge négative ou anion, se trouve compensé par un autre moment d'état du système, où à son tour le premier atome se met à figurer dans la molécule à titre de négativement chargé ou d'anion et, inversement, l'anion de tout à l'heure y assume le rôle de cation.

Autrement dit, à chaque intervalle de temps donné dans les molécules dites non polaires tout moment polaire d'état du système se trouve infailliblement compensé par un autre moment polaire égal en grandeur absolue, mais de signe contraire, c'est-à-dire,

$$\overset{+}{A} \rightarrow \overline{A} \rightleftarrows \overline{A} \leftarrow \overset{+}{A}.$$

Dans les molécules polaires, par contre, la distribution des électrons de valence détermine un certain défaut de correspondance entre charges électriques d'atomes voisins.

Donc, les molécules polaires et non polaires sont à même titre polaires de par leur nature intrinsèque, et la différence entre eux consiste exclusivement dans le caractère du mouvement des électrons de valence. Tandis que dans les molécules dites non polaires le mouvement des électrons de valence

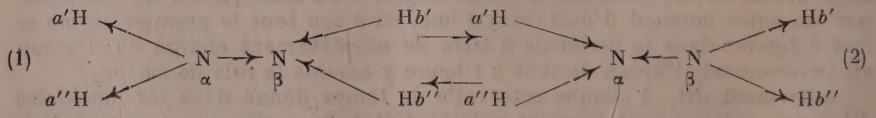
entre les atomes s'effectue d'une façon symétrique dans l'espace et dans le temps, ce même mouvement est franchement asymétrique, tant dans l'espace que dans le temps, pour les molécules polaires.

Il est permis de dire, pas conséquent, que la distinction essentielle et principale séparant les molécules non polaires d'avec les molécules polaires consiste rien qu'en ce fait que les molécules non polaires sont de polarité latente.

Pour caractériser tous les composés chimiques nous établissons deux limites entre lesquelles s'exerce la variation du degré de polarité de leurs molécules. Si l'une de ces limites de variation doit être définie par l'égalité absolue des durées de séjour des électrons de valence dans les sphères d'attraction d'atomes voisins, l'autre limite doit être caractérisée par une durée de séjour des électrons de valence dans la sphère d'attraction de l'atome accepteur telle, que la durée de leur séjour correspondante par rapport a l'atome donneur se réduise à zéro. Toutefois, pareille définition des limites supérieure et inférieure de la polarité des molécules n'est valable que pour son état idéal.

Cela tient à ce que, dans les molécules à polarité latente, l'action des forces de résistance intramoléculaire (c'est-à-dire des forces de répulsion agissant au sein des molécules entre atomes à charge de même signe) rend impossible l'égalité absolue des durées de séjour des électrons de valence dans les sphères d'attraction d'atomes voisins. Ainsi, par exemple, dans la molécule d'hydrazine, en vertu du fait que la charge positive de l'atome d'azote est plus grande que celle de l'atome d'hydrogène, les électrons de chaque liaison de valence H—N devront, pour chaque moment donné d'état du système, séjourner plus longuement dans la sphère d'attraction de l'atome d'azote. Mais, une telle distribution des électrons de la liaison de valence H—N dans le système de l'hydrazine n'a rien de permanent, car les mouvements symétriques dans l'espace et dans le temps des électrons de la liaison de valence N—N ne se bornent pas à produire de continuels changements de signe des charges d'atomes voisins d'azote, mais provoquent également, par voie d'induction, d'incessants changements de signe des charges des atomes d'hydrogène qui y sont liés.

De la sorte, la structure de la molécule d'hydrazine doit correspondre aux deux formules électro-tautomères:



Dans la formule électro-tautomère de l'hydrazine (1) le rapprochement des électrons de valence α—β vers l'atome β d'azote provoque par induction une redistribution des électrons dans tout le système moléculaire.

Dans ces conditions les électrons de valence β—b' et β—b'' doivent se trouver dans la sphère d'attraction de l'atrome d'azote, tandis que les électrons de valence α—a' et α—a'' doivent d'une façon correspondante se trouver dans les sphères d'attraction des atomes a' et a'' d'hydrogène.

En même temps, dans la première forme tautomère de la molécule d'hydrazine doit avoir lieu, d'une part, une augmentation du degré d'éloignement des électrons non-valents du noyau de l'atome β et, d'autre part, une augmentation de leur rapprochement vers le noyau de l'atome α.

L'ordre de distribution des électrons dans la molécule d'hydrazine (1) ainsi produit par le rapprochement des électrons de valence α—β vers l'atome β d'azote, engen-

dre un mode d'alternance des charges positives et négatives au sein du système qui devrait entraîner son altération.

On croirait donc que dans la molécule d'hydrazine (1) il devrait aussitôt se produire une redistribution des électrons conformément à la formule tautomérique (2) et vice versa.

Toutefois, dans le système moléculaire de l'hydrazine (1) les forces de répulsion mutuelle s'exerçant, d'une part, entre l'atome d'azote β et les atomes a' et a'' d'hydrogène et, d'autre part, entre l'atome d'azote α et les atomes d'hydrogène b' et b'', en entravent le passage à la forme (2) et plus sont grandes les forces de résistance intramoléculaires, plus sera grande la stabilité de l'une d'entre les formes tautomériques en présence.

Et quelque petite que soit la grandeur des forces de résistance intramoléculaire dans le système, elle suffit tout de même à entraver, ne fût-ce que dans une faible mesure, le passage immédiat d'une forme tautomérique de la molécule à polarité latente à l'autre ainsi que la compensation immédiate d'un moment polaire d'état de la molécule par l'autre.

Par conséquent, le degré d'ionisation des molécules les plus non polaires (à polarité latente) doit différer de zéro.

De même, quelque grande que soit la différence entre les charges des atomes composant la molécule, la durée de séjour des électrons de valence dans la sphère d'attraction des atomesaccepteurs ne dépassera que dans un certain rapport fini leur durée de séjour dans celle des atomesdonneurs (en vertu de l'influence des forces d'attraction propres à ces derniers).

Il s'ensuit de là que les molécules les plus ionisées ne sont pas absolument polaires.

Nous arrivons donc à la conclusion que les molécules franchement polaires sont ionisées au même titre que celles à polarité latente et que le seul et unique critérium pour départager ces deux catègories essentielles de molécules nous est fourni par le degré d'ionisation de leurs atomes.

Nous savons aujourd'hui que dans les molécules à polarité explicite, de même que dans celles à polarité latente, il se produit une compensation de certains moments polaires d'état du système par d'autres moments polaires de grandeur égale et de signe contraire et que la distinction essentielle entre les catégories opposées de molécules réside rien qu'en ce fait que dans les molécules à polarité latente cette compensation des moments polaires d'état du système s'accomplit d'une façon plus nette que dans les molécules à polarité explicite.

Il est donc évident que le degré d'ionisation des molécules à polarité explicite et à polarité latente doit dépendre exclusivement du rapport entre les grandeurs des rapprochements compensés des électrons de valence vers les atomes voisins de leur système et celles des rapprochements non compensés. Naturellement, le degré d'ionisation des molécules doit s'accroître à mesure de l'augmentation de l'inégalité des durées de séjour des électrons de valence dans les sphères d'attraction de différentes catégories d'atomes du système.

Par conséquent, c'est la différence des polarités des atomes qui doit nous donner la mesure du degré d'ionisation des molécules, puisque, plus cette différence sera grande, plus aussi sera grande la durée de séjour des électrons de valence dans la sphère d'attraction des atomes accepteurs et d'autant moindre sera la durée correspondante relative aux atomes donneurs.

Exemple: la différence polaire Na—Cl est considérablement plus grande que la différence polaire N—O; de ce chef le degré d'ionisation de la molécule de NaCl est bien plus élevé que celui de la molécule de NO.

Autre exemple: la différence polaire de $H_3C—CH$ est plus grande que celle de $H_3C—CH_2$. Conformément à cela le degré d'ionisation des molécules de l' isobutane et du diisopropyle es supérieur à ceux des molécules du butane normal et de l'hexane normal (M. Konovalov 1893).

En même temps, les degrés de rapprochement et les durées de séjour des électrons de valence dans la sphère d'attraction des atomes varient en raison inverse de la force de résistance ou de la charge négative des atomes.

Ainsi, la force de résistance s'opposant au rapprochement des électrons de valence des atomes de carbone décroît progressivement en passant de l'atome de carbone du groupe CH_3 à celui de CH_2, de CH et à l'atome de C non hydrogéné: c'est pourquoi, par exemple, les molécules de l'acétylène sont plus ionisées que celles de l'éthylène et ces dernières, à leur tour, le sont davantage que celles de l' éthane.

D'autre part, un critérium du degré d'ionisation des molécules est aussi fourni par le degré de mobilité des électrons de valence. Cette grandeur détermine le degré d'ionisation non-seulement pour les molécules à polarité latente, mais aussi pour les franchement polaires. Si l'accroissement de la mobilité des électrons d'un système moléculaire correspond à une augmentation du degré de rapprochement et de la durée de séjour des électrons de valence dans la sphère d'attraction d'atomes quelconques pris parmi des atomes identiques dans les molécules à polarité latente et des atomes accepteurs dans les molécules franchement polaires, l'abaissement de la mobilité des électrons, par contre, entraîne une diminution de ces mêmes grandeurs.

Par conséquent, en pratiquant un abaissement du degré de mobilité des électrons dans les molécules franchement polaires, nous obtiendrons, parallèlement avec une diminution du degré de rapprochement et de la durée de séjour des électrons de valence dans la sphère d'attraction des atomes accepteurs et de la force de résistance intramoléculaire, aussi une diminution du nombre des moments polaires d'état non compensés des molécules franchement polaires.

En même temps, en effectuant un accroissement du degré de mobilité des électrons dans les molécules à polarité latente nous produirons, parallèlement avec une augmentation du degré de rapprochement et de la durée de séjour des électrons de valence dans la sphère d'attraction de quelques-uns d'entre les atomes identiques du système et des forces de résistance intramoléculaire, aussi une augmentation du nombre des moments polaires non compensés pour les molécules à polarité latente.

Ainsi, en faisant baisser ou hausser la mobilité des électrons, nous pouvons, d'une part, faire passer les molécules à polarité latente à l'état ionique ou de polarité explicite et, d'autre part, faire passer des molécules franchement polaires dans un état non ionique ou de polarité latente.

Il y a donc lieu de conclure que chaque degré d'ionisation de la molécule correspond à une distribution strictement déterminée des électrons dans son intérieur et que chaque changement du mouvement des électrons au sein de la molécule correspond à un changement strictement déterminé de son degré d'ionisation.

Manuscrit reçu
le 13. III. 1936.

LITTÉRATURE CITÉE

[1] V. Rasumovskij, Bull. Soc. chim. de France (5), **2**, 179 (1935).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1936. Volume II (XI). № 2 (88)

PHYSIKALISCHE CHEMIE

AKUSTISCH-ELEKTROCHEMISCHE ERSCHEINUNGEN. II

Von L. W. NIKITIN

(Vorgelegt von W. A. Kistiakovskij, Mitglied der Akademie, d. 5. I. 1936)

Die ursprünglichen Versuche über die Einwirkung des Schalls auf polarisierte Elektroden wurden an Eisenelektroden ausgeführt, die in CrO_3-haltigen Schwefelsäurelösungen getaucht waren. Trotz der verhältnismässig hohen Empfindlichkeit, die eisernen Elektroden inbezug auf die obenerwähnten Einwirkungen zukommt, hängt die Reproduzierbarkeit derartiger Erscheinungen vom Innehalten gewisser Bedingungen ab, die sich auf den Zustand der Eisenelektroden beziehen. Es war daher wünschenswert, die akustisch-elektrochemischen Erscheinungen an beständigeren Elektroden, (z. B. Platinelektroden) hervorzurufen. Da die in bereits beschriebener Weise ausgeführten Versuche ziemlich kompliziert waren und eine sorgfältige Abschirmung des Schema verlangten, wurden die Versuche mit Pt-Elektroden bedeutend vereinfacht.

In einen, ungefähr 5 cm weiten und 40 cm hohen Glaszylinder wurden zwei in Glasröhren verlötete Pt-Elektroden gesenkt. Der Kontakt in den Glasröhren wurde durch Quecksilber bewirkt. Die Glasröhren wurden mittels gewöhnlicher Stativklemmen befestigt. Die Elektroden—je 10×3 mm gross—waren in ein und derselben horizontalen Fläche (die Längsseiten parallel) um 0.2—2.0 cm von einander entfernt. Die Menge des Versuchselektrolyten im Zylinder war derart abgemessen, dass das Flüssigkeitsniveau die Pt-Elektroden um 10 cm überragte. In den Elektrolyt wurde 1 cm tief eine ungefähr 2 cm weite Glasröhre, deren unteres Ende durch eine Glimmerscheibe verschlossen war, versenkt. An diese Scheibe prallte aus der Höhe von ungefähr 10 cm ein Glasstäbchen, 3 g schwer und 15 cm lang, an. Die Polarisation der Pt-Elektroden erfolgte mittels nacheinandergeschalteter Leclanché-Elemente. In den Stromkreis wurde nacheinandergeschaltet ein Widerstandsmagazin eingeführt, von dem die Spannung potentiometrisch direkt aufs das Netz des Verstärkers übertragen wurde. An die Enden des Verstärkers war ein Telephon angeschlossen. Es erwies sich, dass bei passender Wahl des Elektrolyten das obenbeschriebene Anprallen des Glasstäbchens an die Glimmerscheibe im Telephon bei einem Verstärkungskoeffizienten gleich 200 hörbar war. Der schallempfindliche Elektrolyt für die Elektroden war zufällig entdeckt worden. Die anfänglich benutzte $2n$-Schwefelsäurelösung erwies sich als nicht empfindlich. Im Telephon waren weder das Anprallen an die Glimmerscheibe noch recht starke Stösse des Glasstäbchens gegen die Elektro-

den hörbar. Und doch erwies sich das ganze Schema für mechanische Einwirkungen recht empfindlich. So waren, z. B. leichte Schläge auf den Tisch, Messerkratzen im Telephon deutlich hörbar. Bei weiterem Studium des Schemas erwies sich eines der Leclancé-Elemente als hochgradig schallempfindlich. Eine leichte Berührung der Papphülse des Elementes mit einem Stäbchen war im Telephon gut hörbar, wobei die Klangfärbung erhalten blieb. Wir vermuteten, dass die im Leclanché-Elemente enthaltenen NH_3- und NH_4Cl-Lösungen mit Pt-Elektroden sich als schallempfindlich erweisen müssten. Die Versuche bestätigten diese Voraussetzung. Bei Ersatz im geschilderten Zylinder der $2n$-Schwefelsäurelösung durch eine 10%-ige NH_3-Lösung hört man im Telephon das Anstossen des Glasstäbchens an die Glimmerscheibe, sowie auch die leise Berührung der Elektroden durch dasselbe. Gut hörbar im Telephon war auch das Aufsteigen von Luftbläschen aus einem 1 mm weiten und 6—7 cm über den Elektroden liegenden Glasröhrchen, wobei gleichfalls die Klangfärbung erhalten blieb. Man hörte auch das charakteristische rieselnde Geräusch, das durch das Einschütten irgendeines Pulvers in den Elektrolyt hervorgerufen wird.

Bei weiteren Versuchen erwies es sich, dass durch Hinzufügen von mehr als 10 g NH_4Cl zu 50 cm^3 einer 10%-igen NH_3- Lösung ein völliger Verlust der Hörbarkeit mit dem gegebenen Verstärker hervorgerufen wird.

Es war von Interesse zwei Lösungen zu erhalten, deren eine, bei derselben Stäkre im Stromkreise und derselben Spannung des Verstärkers, sich als schallempfindlich mit Pt-Elektroden erweisen würde, die andere dagegen nicht. In der Tabelle sind zwei solche Lösungen angeführt; bei Benutzung der einen sind alle genannten Versuche gültig, bei der anderen sind sogar heftige Stösse des Glasstäbchens gegen die Elektroden im Telephon nicht hörbar. Beim Studium des Systems NH_3, H_2O, NH_4Cl erwies es sich, dass bei verdünnten NH_4Cl-Lösungen (0.01 n) die Pt-Elektroden schallempfindlich werden.

Zusammensetzung der Lösung	Stromstärke	Hörbarkeit
I) 5 g NH_4Cl in 50 cm^3 9%-iger Lösung NH_3	100 mA	vorhanden
2) 10 g NH_4Cl in 50 cm^3 26%-iger Lösung NH_3	100 mA	nicht vorhanden

Diese Ergebnisse bewogen uns, die Versuche mit Schwefelsäure zu wiederholen; jedoch schon bei verdünnten Lösungen erwies es sich, dass die Elektroden genügend schallempfindlich bei Verdünnungen unter 0.001 n bis 0.0001n werden. Analoge Resultate ergaben die Systeme: Pt/HCl/Pt; $Pt/H_3PO_4/Pt$; $Ag/AgNO_3/Ag$.

Diese Versuchsanordnung konnte jedoch nicht zur Bestimmung des Beharrungsvermögens des Systems dienen. Dadurch veranlasst, nahmen wir, zwecks Erzeugung mechanischer Schwingungen grösserer Frequenz, zu verschiedenen Pfeifen und schliesslich zur menschlichen Stimme unsere Zuflucht. Zur besseren Ausnutzung der Schallenergie erhielt die Zelle folgende Form: eine runde Telephonkapsel wurde von Magneten, Verfestigungen und allem anderen befreit, die entstandenen Öffnungen mit Mendelejeff'schem Kitt verdichtet, die untere Seite der Stahlmembran wurde lackiert, der Widerstand des gebildeten Lackhäutchens belief sich auf ca. 100 000 ω.

In die Seitenwand der Kapsel wurden zwei Öffnungen für die Pt-Elektroden gebohrt; letztere waren in Glasröhrchen eingelötet, der Kontakt durch Quecksilber vermittelt. Die Elektroden waren jede 3×10 mm³ gross. Sie waren parallel der Membran gelagert, von der Hinterwand der Kapsel ungefähr 0.50 cm, von einander ca. 0.5 cm entfernt.

Die Kassette wurde am Stativ seitwärts befestigt, so dass die Öffnungen für die Elektroden nach oben gerichtet waren. Die ganze Kapsel, bis zu den oberen Öffnungen, wird mit einem schallempfindlichen Elektrolyt etwa folgender Zusammensetzung gefüllt: 0.5 g NH_4Cl in 50 cm³ einer 5%-igen NH_3-Lösung.

Die auf diese Weise zubereitete schallempfindliche Zelle befand sich in einem Raume, der sich demjenigen mit den Elementen, Messapparaten, Verstärker, Telephon u. s. w. anschloss. Sehr gut hörbar waren im Nebenzimmer im Telephon unter diesen Bedingungen z. B. der Pfiff der Haltonpfeife bis zu 6000—8000 Per/sek, Flötentöne, ausgezeichnet—in Meterentfernung von der Zelle—lautgesprochene Worte; d. h. die geschilderte Zelle transformiert Schallschwingungen in elektrische Schwingungen. Die Verstärkung bei diesen Versuchen erreichte das 10 000-fache. Da jedoch diese Anordnung höheren Fre quenzen, wie etwa ultraakustischen Schwingungen, nicht angepasst ist, warenwirder Möglichkeit beraubt dementsprechende Versuche z. Z. anzustellen.

Bei Ersatz des schallempfindlichen Elektrolyten durch eine $2n H_2SO_4$-Lösung verschwindet jede Hörbarkeit. Bei der Beurteilung dieser Ergebnisse sehen wir in erster Linie die Voraussagungen des Akad. W. A. Kistjakowskij bestätigt, die er in einer Reihe von Arbeiten zu Beginn des laufenden Jahrhunderts bezüglich des Einflusses von Bewegungen auf elektrochemische Prozes se an den Elektroden ausgesprochen hat.

Besonders zu bemerken ist, dass bei den obenanalysierten Erscheinungen die Zellen nur bei recht verdünnten Lösungen—bis $0.0001n$ schallempfindlich wurden, d. h. bei solchen Lösungen, die eine Bestimmung des elektrokinetischen Potenzials gestatten.

Zum Schluss drücke ich meine tiefste Dankbarkeit dem Akad. W. A. Kistjakowskij für sein Interesse an dieser meiner Arbeit aus, welche sich ja ihrem Wesen nach auf seine klassischen Untersuchungen über motochemische Erscheinungen stützt.

Eingegangen d. 5. I. 1936.

ZITIERTE LITERATUR

[1] C. R. Acad. Sci. URSS, IV, 5—6 (1934) [2] Journ. of Physical Chemistry, XXXVIII, 2 (1934).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1936. Volume II (XI). № 2 (88)

CHEMIE

METALLKETYLE DER FETTREIHE. IV.

EINWIRKUNG VON METALLISCHEM NATRIUM AUF TERT-BUTYL-*tert*-AMYL UND *tert*-BUTYL-*tert*-HEXYL-KETONE

Von I. N. NAZAROV

(Vorgelegt von A. E. Favorskij, Mitglied der Akademie, d. 16. X. 1935)

Die Untersuchung von Reaktionen von metallischem Natrium mit Hexamethylazeton und Triäthylpinakolin (1) hat gezeigt, dass die Anlagerung von Natrium an das erste Keton und die Assoziation des entstehenden Ketyls zu einem farblosen Pinakolat (ohne Luftzufuhr, in ätherischer Lösung) sich in drei Tagen vollzieht, während unter analogen Bedingungen die Addition von Natrium an das zweite Keton selbst nach Verlauf von vier Monaten nicht zu Ende gebracht wird, eine vollständige Assoziation aber von Ketyl zu einem Pinakolat auch nach einem Jahr nicht wahrzunehmen ist. Das Radikal $(C_2H_5)_3C$ verzögert die Assoziation der Ketyle in hohem Masse und erschwert die Addition von Natrium an das Keton.

Es schien uns von Interesse, die Zusammenwirkung der beiden Zwischenketone, und zwar des Dimethyläthyl- und des Diäthylmethylpinakolins, mit Natrium zu untersuchen und den Einfluss der Radikale $C_2H_5(CH_3)_2C$ und $CH_3(C_2H_5)_2C$ auf die Assoziation der Ketyle und auf die Additionsgeschwindigkeit des Natriums zu studieren.

Wie es nun zu erwarten war, nahmen diese Alkyle eine Mittellage zwischen tertiärem Butyl und tertiärem Heptyl ein. Dies geht aus der Tabelle hervor, die die Additionsgeschwindigkeit des Natriums an die Ketone und die Assoziationsgeschwindigkeit der Ketyle zu Pinakolaten wiedergibt*.

Wie es aus der Tabelle ersichtlich ist, lässt sich das Auftreten von Ketyl nur von Pentamethylazeton ab beobachten. Ersetzt man in diesem Keton die Isopropylgruppe durch tertiäre Alkyle—besonders durch *tert.*-Amyl, Hexyl und Heptyl, so wird sowohl die Anlagerung von Natrium als auch die Assoziation der Ketyle zu Pinakolaten successive verzögert. Bei den letzteren drei Ketonen vollzieht sich die Addition des Natriums derart so langsam, dass man gar keinen Wärmeeffekt der Reaktion feststellen kann.

Durch Hydrolyse der ätherischen Lösung beider Pinakolate mittels Wasser erhält man ein Gemisch der ursprünglichen Ketone und ihrer Alkohole. Die gleichen Resultate erhält man durch Hydrolyse von Na-Dimethyläthylpinakolin mit verdünnter Schwefelsäure.

---

* Für 20%-ige Ketonlösungen in abs. Äther wurde das Natrium in Form von Stückchen, und zwar in doppelter Menge als die theoretische verwendet.

$R_2CO + Na = R_2CONa.$
$2R_2CONa \rightarrow R_2C(ONa)C(ONa)R_2$

Ketonformel	Zeitdauer der völligen Natriumaddition in Tagen	Zeitdauer der Entfärbung der Ketyllösung, in Tagen
1. $(CH_3)_2CH\,CO\,CH\,(CH_3)_2$	2	Keine Ketylbildung
2. $(CH_3)_3C\,CO\,CH_2CH_3$	2	
3. $(CH_3)_3C\,CO\,CH(CH_3)_2$	3	Die Färbung verschwindet bald nach ihrem Auftreten
4. $(CH_3)_3C\,CO\,C(CH_3)_3$	3—4	4—5
5. $(HC_3)_3C\,CO\,CH(C_2H_5)_2$	3—4	4—5
6. $(HC_3)_3C\,CO\,C(CH_3)_2C_2H_5$	20—25	25—30
7. $(CH)_3C\,CO\,C(C_2H_5)_2CH_3$	50—60	Über 100
8. $(C_3H_3)_3C\,CO\,C(C_2H_5)_3$	Über 4 Monate	Über 1 Jahr

Interessant verläuft die Reaktion zwischen Pinakolaten und Äthyliodid. Es wurde bereits bei der Reaktion zwischen Na-Isobutyronpinakolat und Methyljodid (²) erwähnt, dass hierbei nicht nur eine normale Substitution des Natriums durch Methyl unter Bildung der ätherischen Gruppe $-OCH_3$ stattfindet, sondern gleichzeitig auch eine Substitution des Natriums durch Wasserstoff unter Bildung von Isobutyronpinakon und anscheinend auch von einem Gemisch aus Isobutyron und dessen Alkohols vor sich geht.

Ein solcher ungewöhnlicher Reaktionsverlauf wurde auch an Na-Dimethyläthyl- und Diäthylmethylpinakolinen bestätigt. Bei der Einwirkung von Äthyljodid auf die ätherischen Lösungen dieser Na-Derivate entsteht nur ein Gemisch der ursprünglichen Ketone und ihrer Alkohole und werden weder die Äthyläther der Pinakone noch ihre Zersetzungsprodukte gebildet. Gleichzeitig findet eine Gasentwicklung bei dieser Reaktion statt.

Daher lassen sich die obenerwähnten Prozesse folgendermassen darstellen:

1. $(Me_2CH)_2C(ONa)C(ONa)(CHMe_2)_2 \xrightarrow{CH_3I} (Me_2CH)_2C(OH)C(OH)(CHMe_2)_2$ (Ausbeute 3%),

2. $Me_3CC(R)(ONa)C(ONa)(R)CMe_3 \xrightarrow{C_2H_5I} Me_3CCOR + Me_3CHOHR + C_2H_4 + NaI$ (Ausbeute ca. 70%). $Me=CH_3$; $R=C_2H_5(CH_3)_2C$ und $CH_3(C_2H_5)_2C$.

Das Ausbleiben von Pinakonätheren in allen diesen Reaktionen lässt sich offenbar auf ihre geringe Stabilität zurückführen: je nach ihrer Struktur werden sie unter den Reaktionsbedingungen entweder an der Äthanbindung in ein Gemisch von gesättigten und ungesättigten Äthern gespaltet, wie dieses teilweise auch wirklich bei der Reaktion zwischen Na-Isobutyronpinakolat und Methyljodid (²) beobachtet wurde, oder aber sie spalten die Alkylengruppe ab und stabilisieren sich sodann als ein Gemisch des ursprünglichen Ketons und seines Alkohols, was sich auch in der Tat bei der Reaktion 2 feststellen liess.

Letztere Richtung der Reaktion vermag mitunter auch zur Bildung von Pinakon, nach Schema 1, zu führen.

Es dünkte uns ferner von Interesse das Verhalten dieser Pinakolate zu Benzoylchlorid und Benzoylbromid zu untersuchen. Wir hatten bisher zwei Richtungen dieser Reaktion beobachtet: die eine, die wir am Na-Isobu-

tyronpinakolat studierten, führt über die Spaltung des Pinakonbenzoëesters zur Bildung eines Gemisches sehr leicht verseifbarer gesättigter und ungesättigter Monobenzoëester (²); die andere, die wir am Na-Ketyl des Trimethylazetophenons studierten, führt zur Bildung der entsprechenden Ketoalkohole, im gegebenen Fall also zu Phenyl-*tert.*-Butyl-benzoylcarbinol (³). Es erwies sich, dass die untersuchten Pinakolate mit Benzoylbromid nach dem zweiten Typus unter Bildung von Ketoalkoholen reagieren. Dieser Befund wird sowohl auf analytischem Wege als auch durch die äusserst schwierige Verseifbarkeit mittels alkoholischer Lauge bestätigt:

$$\begin{matrix} R_1R_2CO \\ R_1R_2CONa \end{matrix} \overset{\text{Na}}{\underset{+\ \text{Br}}{\square}} COC_6H_5 = R_1R_2CO + R_1R_2C\begin{matrix} ONa \\ COC_6H_5 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} R_1=(CH_3)_3C \\ R_2=C_2H_5(CH_3)_2C \end{matrix}$$

Es bedarf hier der Erwähnung, das während die Ausbeute an Ketoalkohol bei dieser Reaktion 80—90% erreicht, das ursprüngliche Keton fast gar nicht zurückgewonnen wird, sondern ein bedeutender harziger Rückstand nachbleibt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

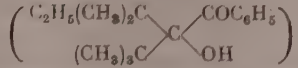
1. Wirkung von metallischem Natrium auf Dimethyläthylpinakolin

Das Keton wurde durch Äthylieren von Pentamethylaceton mittels Natriumamid und Äthyljodid dargestellt. Es siedete bei 172—177°. Die Natriumaddition wurde in einem kleinen mit der Reaktionsmasse völlig gefüllten Scheidetrichter mit hermetisch angeschliffenem Pfropfen durchgeführt. In einem Versuch wurden 20 g Keton in 100 ccm abs. Äther gelöst und sodann 6 g Natrium in Form dünner Bänder gebracht. Nach einer Stunde setzte die dunkelrote Färbung des Ketyls ein und nach 7 Std. hatte die ganze Lösung bereits eine sehr intensive dunkelrote Färbung angenommen. Nach 5 Tagen begann die Lösung heller zu werden, um sich nach 26 Tagen fast vollständig zu entfärben. Es blieb nur eine sehr schwache Orangefärbung nach. Eine Gasentwickelung fand nicht statt. Nach der Hydrolyse dieser Pinakolatlösung mit Wasser und 20%-iger Schwefelsäure wurde ein Gemisch von Dimethyläthylpinakolin und dessen Alkohol mit einem Sdp. 175—190° erhalten (Sdp. des Alkohols 186—190°).

Reaktion zwischen Na-Dimethyläthylpinakolin und Äthyljodid

Zu einer ätherischen Lösung von Pinakolat, das man aus 5 g Keton in 15 ccm abs. Äther herstellte, wurden 12 g Äthyljodid gegeben. Nach der Vereinigung der Reagenzien trat keine sichtbare Reaktion ein; die Masse wurde über Nacht stehen gelassen. Am anderen Tag fiel ein bedeutender Niederschlag von Natriumjodid aus. Nach 2 Tagen wurde die Masse noch während 5 Std. auf einem Wasserbad erhitzt und die ätherische Lösung von NaJ abfiltriert. Nach Abdestillierung des Äthers wurden 3 g eines Gemisches (Sdp. 180—191°) erhalten, das aus dem ursprünglichen Dimethyläthylpinakolin und dessen Alkohol bestand. Das Gewicht des gelblich gefärbten Rückstandes betrug 1 g. Aus diesem Gemisch wurde Phenylurethan gewonnen, das nach Umkristallisieren aus Petroläther bei 86—87° schmolz.

Reaktion Zwischen Na-Dimethyläthylpinakolin und Benzoylbromid



Eine aus 20 g Keton und 100 ccm abs. Äther hergestellte ätherische Pinakolatlösung wurde aus einem Scheidetrichter zu einer Lösung von 24 g Benzoylbromid in 50 ccm abs. Äther unter Wasserstoffstrom und Kühlung mit Eiswasser hinzugegossen. Die Reaktion setzte sofort unter Wärmeentwicklung ein; die ganze Masse färbte sich intensiv braun und es bildete sich ein Niederschlag von NaBr. Nach 4 Tagen wurde diese Masse mit Wasser behandelt, die ätherische Lösung mit Glaubersalz getrocknet und nach dreimaliger Fraktionierung unter Vakuum 13 g einer farblosen, schwer beweglichen, aromatisch riechenden Flüssigkeit gewonnen, deren Siedepunkt bei 22 mm Druck 182—186° betrug. Ausserdem wurden noch 4 g einer Vorfraktion (Sdp. 90—180° bei 22 mm D.) und ein bedeutender brauner harzartiger Rückstand erhalten. Das unter 22 mm D. bei 182—186° siedende Produkt erwies sich als *tert.*-Butyl-*tert.*-amylbenzoylcarbinol; $D_4^{15} = 0.9710$; $n_D^{15} = 1.5053$.

Berechnet als $C_{17}H_{26}O_2$: C 77.86%, H 9.92%; ermittelt: C 77.66%, 77.80%; H 10.23%, 10.20%.

Molekulargewicht: ber. 262; gef. 248.

Verseifung von *tert.*-Butyl-*tert.*-amyl-benzoylcarbinol

a) 10 g der Substanz und 30 ccm 2/*n* alkoholischer Kaliumlauge wurden bis zum Kochen während 7 Std. am Rückflusskühler erwärmt. Die Masse wurde darauf mit Wasser verdünnt, das Produkt mit Äther extrahiert, getrocknet und destilliert. Der ursprüngliche Ketoalkohol wurde dabei unverändert zurückgewonnen.

b) 10 g der Substanz und 20 ccm einer 6/*n* alkoholischen KOH-Lösung wurden wie im vorigen Versuch 7 Std. lang erhitzt. Nach darauffolgender Destillation erhielt man 1.5 g *tert.*-Butyl-*tert.*-amylcarbinol (Sdp. 183—187°) und 5 g des unveränderten Ketoalkohols (Sdp. 175—182° bei 22 mm). Die Elementaranalyse des Ketoalkohols ergab: C 77. 75%, 77. 82%; H 10.57%; 10.30%; $n_D^{15} = 1.5033$.

Aus dem bei der Verseifung erhaltenen *tert.*-Butyl-*tert.*-amyl-carbinol liess sich ein bei 86—87° schmelzendes Phenylurethan (aus Petroläther) darstellen. Eine Mischprobe mit dem Urethan, das bei der Reaktion von Pinakolat mit Äthyljodid erhalten war, zeigte einen Schmp. von 86—87°.

Durch Titration der alkoholischen Lauge wurde festgestellt, dass bei der Verseifung 0.9 g KOH verbraucht waren, was 4.1 g Ketoalkohol entspricht.

2. Wirkung von metallischem Natrium auf Diäthylmethylpinakolin

Das Keton wurde durch Methylieren von Diäthylpinakolin mittels Natriumamid und Methyljodid hergestellt, Sdp. 193—198°. Die Natriumanlagerung wurde unter den gleichen Verhältnissen wie oben durchgeführt. In einem Versuch wurden 20 g Keton in 100 ccm abs. Äthers gelöst und sodann

6 g Natrium in Form dünner Bänder hinzugefügt. Die dunkelrote Farbe des Ketyls erschien erst am nächsten Tag und entwickelte sich vollständig nach zwei Tagen. Die allmähliche Entfärbung begann erst nach 25 Tagen, war aber nach 4 Monaten nicht zu Ende. (Die Lösung war orange.) Zu Ende des Versuches liess sich im Gefäss ein bedeutender Druck wahrnehmen, der durch Gase verursacht wurde.

Bei der Hydrolyse des Na-Derivats mit Wasser wurde ein Gemisch des ursprünglichen Ketons und des dazugehörigen Alkohols (Spd. 190—208°) gewonnen.

Reaktion zwischen Na-Diäthylmethylpinakolin und Äthyljodid

Das aus 8 g Keton und 30 ccm abs. Äther dargestellte Na-Derivat wurde mit 25 g Äthyljodid in 50 ccm abs. Äther vermischt. Es bildete sich am nächsten Tag ein beträchtlicher Niederschlag von NaJ, der nach 4 Tagen abfiltriert wurde. Nach Abtreiben des Äthers und Destillation wurden 5 g eines Gemisches aus Diäthylmethylpinakolin und seinem Alkohol (Sdp. 195—212°) erhalten. Das Gewicht des Ruckstands betrug 2 g. Aus diesem Gemisch liess sich ein bei 97—98° schmelzendes Phenylurethan (aus Petroläther) gewinnen. Eine Mischprobe mit synthetischem Urethan (aus reinem Alkohol) schmolz bei 97—98°.

Institut f. Organische Chemie
der Akademie der Wissenschaften der UdSSR.
Moskau.

Eingegangen
d. 16. X. 1935.

ZITIERTE LITERATUR

[1] A. E. Favorskij u. I. N. Nazarov, Bl., (5) **1**, 46 (1934); Bull. de l'Acad. d. Sci. URSS, 1309 (1933); I. N. Nazarov, C. R. Acad. Sci. URSS, **1**, 123 (1934). [2] I. N. Nazarov, C. R. Acad. Sci. URSS, **4**, 288 (1934). [3] И. Н. Назаров, Bl., **66**, 790 (1934).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1936. Volume II (XI). № 2 (88)

PLANT PHYSIOLOGY

ON THE QUANTITATIVE DETERMINATION OF CHLOROPHYLL WITH THE AID OF THE LIGHT OF A LANGE ELECTRICAL COLORIMETER

By T. N. GODNEV and S. V. KALIŠEVIČ

(Communicated by A. A. Richter, Member of the Academy, 26. I. 1936)

The existing means of determining chlorophyll have been classified by H. Rudolph (1) in his interesting work on the influence of coloured light on the formation of the pigments of the chloroplasts into the following groups: 1) colorimetrical, 2) spectrocolorimetrical, 3) spectrophotometrical.

The author also remarks on the advantageousness of the last method, since it renders possible a determination of the colouring components without their preliminary separation. Notwithstanding this, the method has the same disadvantage that characterizes the first two means of determination, namely, the subjectivity of the observations. Quite recently there have appeared descriptions of two new methods: the weighing method of Deleano (2), and the photoelectric method for chlorophyll used by Oltman (3). Despite the good features of the former, it requires a very large quantity of material which cannot in much of the work with chlorophyll be obtained. The photoelectric colorimetry, which has attained general recognition in a number of investigations, possesses, in this very respect, great advantages, combining great accuracy with the possibility of investigating minute amounts. The set-up proposed by Oltman is, however, rather expensive and complicated, and consequently it seemed desirable to us to utilize here the comparatively cheap photoelectric colorimeter of the type of B. Lange, which has brilliantly justified itself in a number of cases.

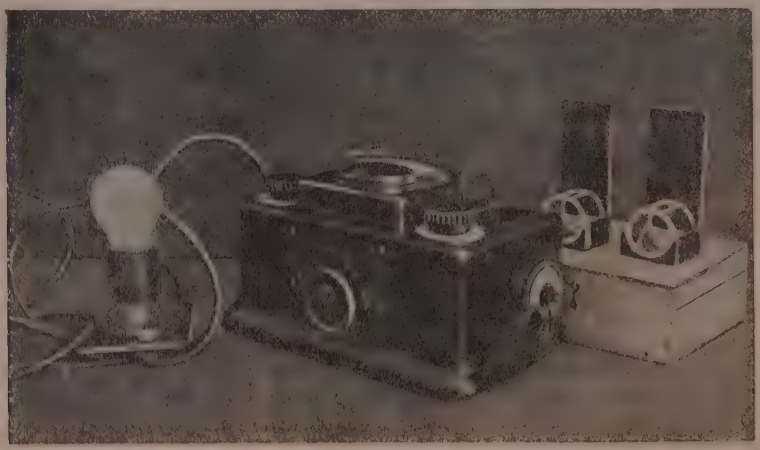
It is hardly necessary to describe this apparatus in detail, since Lange (4) himself has given a description of it in a number of his works, as have also several other investigators We will state only that the apparatus consists of two photoelectric cells connected together in such a manner that when the surfaces of both are equally illuminated there is no deflection of a sensitive galvanometer. Between the photoelectric cells and the lamp situated in the centre of the apparatus, there are first placed two flasks filled with a pure solvent, after which the needle of the galvanometer is brought to zero on the scale by rotating the lamp. Having shaded one of the photoelectric cells with a screen, the galvanometer needle is brought, by means of a system of resistances to 100, which corresponds to 100% absorption. If we replace the right flask by another of exactly the same kind, containing a solution of coloured substance, then the degree of absorption will correspond to the concentration

of the solution, but will not, however, be in direct proportion to it. The readings of the second, the so-called scale of extinction, will be nearer to direct proportion. But even here there is no true proportion. It is necessary to plot a curve by taking a series of solutions of growing concentrations with an exactly determined chlorophyll content, and to establish their correspondence with the readings of the scale.

In our experimental application of Lange's colorimeter to the quantitative determination of chlorophyll, it has been demonstrated; first, that it is possible to determine the amount of chlorophyll in solutions containing 0.25 mg per litre, the general amount of solvent being up to 30 cm³, second, it is possible, in determining chlorophyll, to use aceton extracts directly, without separating the pigments, since the admixture of yellow pigments does not influence the reading of the apparatus if Schott's red light filter be used.

EXPERIMENTAL PART

Although the flasks attached to the apparatus permit the use of quantities of liquid down to 1 cm³, still it is hard to secure a complete extraction of the chlorophyll with such small quantities of solution. According to our experiments, the extraction of the material can more easily be carried on



with test portions of from 10 to 100 mg of leaves, grinding them in a mortar with quartz sand and extracting by Wilstetter's process, but using instead of Buchner's funnel a small funnel with Schott's glass plates, employing 30 cm³ of 90% aceton for extraction and filling the 30 cm³ flask that is attached to the apparatus to the brim. The solutions obtained by this means gave deflections of the galvanometer needle that were quite sufficient for measurement.

First Experiment

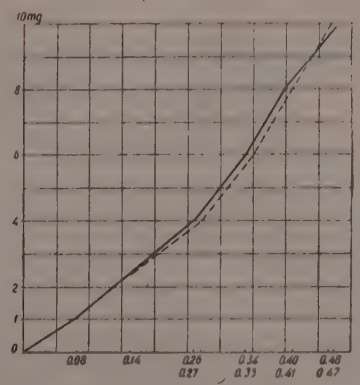
10 mg of pure chlorophyll were dissolved in 20 cm³ of absolute alcohol and 20 cm³ of ether, after which the solution was brought to 100 cm³. By means of a microburette and measuring flask, solutions in 90% aceton containing 1, 2, 4, 6, 8 and 10 mg per litre were prepared.

Second Experiment

20 cm³ of this solution (10 mg in 100 cm³) with a content of 2 mg of chlorophyll were placed in a 100 cm³ measuring flask and 10 cm³ of a solution of xanthophyll and carotin in ether obtained by Wilstetter's method from 2 g of fresh geranium leaves having a chlorophyll content of 2 mg was added, after which the solution was brought to 100 cm³ with 90% aceton. A solution of exactly known contents was obtained thus, which at the same

Correspondence of the Readings of the Extinction Scale with the Number of Milligrams of Pure Chlorophyll in the Absence of Yellow Pigments and in their Presence.

Milligrams of pure Chlorophyll	Extinct in the absence of yellow pigments	Extinct in the presence of yellow pigments
1	0.08	0.08
2	0.14	0.14
4	0.26	0.27
6	0.34	0.35
8	0.40	0.41
10	0.48	0.47



——— Pure Chlorophyll.
..... Pure Chlorophyll + Yellow Pigments

time contained the amount of pigments (carotinoids) usual in leaves. The readings of the apparatus, as may be seen from the table, in no wise differed from the readings with solutions of pure chlorophyll.

Third Experiment

Both flasks were filled with pure chlorophyll solutions of identical concentrations and the needle of the apparatus was set on zero. After shading and setting on 100, the right flask was replaced by one containing a solution of the same concentration but with a yellow admixture; whereupon, the needle of the instrument indicatet zero. The experiment was repeated 6 times with solutions of various concentrations.

In this way the determination of chlorophyll alone may be accomplished with exceptional speed and accuracy directly in acetone extractions.

We hope shortly to announce our investigations, carried on by means of this apparatus, of the course of chlorophyll destruction in the dark, as well as a number of others.

State University.
Minsk.

Received
26. I. 1936.

REFERENCES

[1] H. Rudolph, Planta, 21, 104 (1933). [2] Deleano, Bioch. ZS., 268, 317 (1934). [3] Plant Physiology, 8, 321 (1933). [4] B. Lange, Chemisches Fabrik, 7, 45 (1934). [5] M. Bendig u. Hirschmüller, ZS. f. analyt. Chemie, 92, 1. [6] Brükner, Deutsche Zuckerindustrie, 33 (1934).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1936. Volume II (XI), № 2 (88)

ZOOLOGY

ON THE ECOLOGY OF THE SPAWNING MIGRATIONS OF SALMON

By P. G. DANILČENKO

(Communicated by S. A. Zernov, Member of the Academy, 25. I. 1936)

One of the most interesting characteristics of the biology of the salmon *(Salmo salar* L.) is its migration into fresh waters for the purpose of propagation. The beginning of the migration as likewise its duration and intensity essentially differ in various rivers and in various years. It is also remarkable that the seasonal races of salmon (1), which morphologically are undistinguishable from each other (2), have each their own more or less constant time for migration. There can be no doubt that the phenomenon mentioned is in intimate dependance on the ecological conditions to the action of which this or the other group or seasonal race of salmon is subjected. We have succeeded in tracing some of these conditions so far as concerns the salmon of the Terskian coast of the White Sea. Our observations were concentrated on the following ecological factors: 1) change of temperature of the water in the sea; 2) change of temperature of the water in the river that serves as the spawning place for the salmon, 3) fluctuations in the water level in the river, and 4) surface currents (due to winds) in the sea.

As was to be expected, change of temperature in the water of the sea, especially in its upper layers, proved to exercise the most vital influence on the migration of salmon; besides this, in the case of autumnal races of salmon, the temperature of the water in the river visited for spawning plays a quite important role. How far-reaching is the influence of these factors may be judged from the table hereafter presented, in which data are given for ten-day periods on the temperature of the water in both river and sea* and likewise on the amount of salmon caught in thier run up the river. Considering the constant volume of the salmon industry during the course of the whole season, the figures referred to give a sufficiently corret idea of the relative intensity of the spawning migration of this fish.

This table shows that the beginning of the mass migration of the summer salmon (July, August) always coincides with the period of raised temperature of the waters of the upper layers of the sea. In those cases in which this rise of temperature takes place slowly, the intensity of the migration

* These data I was able to obtain through the cooperation of the scientific workers of the Umba Hydrological Station, the Umba Fishery and the Kandalaksha Division of the All-Union Institute of Fisheries and Oceanography.

The Influence of Temperature on the Migration of Salmon, Umba River District

The temperature of the sea water was measured at a depth of 10 m at 2 km from the shore; temperature of the river water was measured in the principal channel, near the mouth

Year	Months	June			July			August			September		
	Ten-day periods	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
1935	Temperature of sea water	4.7	6.1	5.9	7.0	**12.8**	12.8	14.3	12.1	**11.3**	6.4	8.4	6.8
	Temperature of river water	3.9	9.2	15.3	13.7	**15.8**	18.2	17.3	14.2	**11.9**	12.5	8.2	6.3
	Number of salmon taken	34	35	28	73	**3 095**	743	251	212	**643**	93	257	178
1934	Temperature of sea water	2.9	8.9	12.3	12.6	13.3	14.8	**11.7**	15.2	13.9	**13.0**	11.5	10.5
	Temperature of river water	10.7	17.4	15.1	15.4	16.9	21.7	**19.3**	15.3	14.6	**13.0**	12.2	10.6
	Number of salmon taken	2	31	132	100	508	599	**1166.**	538	272.	**412**	277	207
1933	Temperature of sea water	3.9	—	—	3.8	12.0	**14.2**	13.5	10.1	12.0	10.0	6.8	5.6
	Temperature of river water	5.5	11.1	13.4	14.9	19.4	**17.2**	15.4	14.3	15.1	11.3	7.9	—
	Number of salmon taken	23	14	52	68	94	**169**	61	64	81	160	244	375

Niva River District

Temperature of the sea water was measured at a depth of 1.5 m at 3 km from the shore; temperature of the river water was measured in the mouth of the river

Year	Months	June			July			August			September		
	Ten-day periods	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
1935	Temperature of sea water	5.2	8.1	9.6	5.6	13.3	**13.7**	13.2	10.8	10.2	7.1	7.0	**5.2**
	Temperature of river water	2.6	—	8.6	—	—	**13.9**	—	—	—	13.0	—	**5 7**
	Number of salmon taken	—	—	89	67	295	**801**	396	474	—	415	317	**1 210**

grows just as gradually; on the other hand, a quick rise of temperature induces an impetuous run in the river, which in such cases terminates in 10 to 20 days.

For the migration of the summer races of salmon, the optimum temperature of the sea water is 12—13° C. The temperature of the water in the river, apparently, manifests no direct influence on these migrations; it is to be remarked only that during the summer migrations of salmon, the temperature in the river is considerably higher than that in the sea. The fall salmon's migration (*Salmo salar* m. *biennis* Berg) occurs when the temperature of the sea water is the same or lower. However, the distinguishing feature of the fall migrations is the fact that they coincide, as a rule, with the time of the greatest convergence of the temperature of the sea and that of the river to which the salmons betake themselves for spawning. This is especially clearly indicated in the data of the year 1935 for the Umba river district. Here the fall migration attained its greatest intensity in the third ten-day period of August, when the difference in temperature between river and sea waters amounted to 1.6° C. In the first ten-day period of September, as a result of divergence of temperatures, this difference amounted already to 6.1° C, and was immediately reflected in a sharp lowering of the numbers of migrating fish. In the subsequent convergence of temperatures which occurred during the second ten-day period, the migration was again intensified.

It is just this characteristic of the fall race of salmon that makes it possible to explain the fact that in the eastern sections of the Terskian coast of the White Sea, in the regions of the Varzuga, Chapoma and Chavanga rivers, the migrations occur in October and even in November that is to say half a month later than in the western sections of the coast, in the regions of Olenitsa, Umba and Niva rivers. Hydrological Sections of the Umba Station have shown that the fall temperature of the sea water in the eastern part of the Terskian coast is lower than in the western part, as a result of which the greatest convergence between temperatures of the water in the sea and the river occurs later in the east, and this, in its turn, determines the later migration of the salmon in this region.

Fluctuation of river level likewise manifests a noticeable influence on the migration of the salmon. As has been noted in the case of a number of European rivers (3), so also in the rivers of the Terskian coast of the White Sea, a rise in the level of the water is usually accompanied by an intensification of migration. This may be explained by the fact that the fresh water poured out by the river during its period of flooding is distributed to a greater distance from the shore and so attracts a greater number of salmon, moving in the direction of the source of the fresh water. Furthermore, small rivers with shallow mouths and sand bars, such as, for example, the Olenitsa, the Kuzreka and others, become more easly accessible to the salmon at the time of their flood waters, and the climax of migration in these rivers is always associated with the rise of their level. Surface currents in the sea do not seem to influence the intensity of migration, but they determine its direction. Such currents shunt the stream of fresh river water on its entrance to the sea to this or the other side, sometimes driving it to the shore, sometimes bearing it far out to sea, as a result of which the salmon, moving toward the river along the stream of fresh water, hug the western or eastern shore or appear from the direction of the open sea, in dependence on the direction of the current. Inasmuch as surface currents in the sea are to a considerable degree dependent on the direction and force of the winds, it follows

that, having data regarding the latter, one can with high probability determine the route by which the salmon migrating at a given time from the sea will come to the river. Thus, for example, in the Umba river region, during the first ten-days of July and the third ten-day period of September, 1935, westerly winds prevailed, owing to which the best catches of salmon were taken by the fisheries located to the east from the mouth; in the third ten-day period of July and the second ten-day peroid of August winds of an easterly direction prevailed, and the best salmon catches were recorded to the west from the mouth of the river. During the second ten-day period of July and the first and third ten-day of August, southerly winds predominated, driving the fresh water to the shore on either side from the mouth, and the catch of salmon at this time was equal on both sides. Finally, during the first ten-days of September, the wind was from the north, and the surface current set up by it drove the stream of fresh river water out into the open sea; at this time there was a good run of salmon in the river, but fisheries located on the sea shore, both to the east and to the west from the mouth, got comparatively small catches, inasmuch as the salmon moved along the stream of fresh water straight from the sea, and not along the shores as in the former instances. Observations in the Varsuga river district gave us a perfectly analogous picture.

It must be added that, when determining the influence of the surface currents due to wind on the migration of salmon, it is necessary also to take into account the permanent and tidal currents that exist in the portion of the sea under consideration.

Though the ecological factors noted above act in combination, reinforcing or weakening each other, we may with certainty affirm that the most important of them is the change in temperature of the water in sea and river. The temperatures that we have brought forward as optimum for migration are, in all probability, applicable only to the Terskian coast of the White Sea; in other regions they may diverge essentially to one side or the other.

In conclusion we will add that besides the scientific interest of our observations, they have also a practical value, for render it possible, by means of systematic observation of the hydrological regimen of sea and river, to predict the beginning of the salmon run.

Zoological Institute,
Academy of Sciences of the USSR.
Leningrad.

Received
25. I. 1936.

REFERENCES

[1] L. S. Berg, Bull. Acad. Sci. URSS, p. 714 (1934) [2] L. S. Berg, Bull. Inst. Fresh Water Fisheries (in press). [3] O. Nordqvist, Rapport et procès-verbaux, XXXIII, 47 (1924).